

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 54071048
PUBLICATION DATE : 07-06-79

APPLICATION DATE : 17-11-77
APPLICATION NUMBER : 52137238

APPLICANT : MITSUBISHI METAL CORP;

INVENTOR : TODA KAZUO;

INT.CL. : C25D 3/08

TITLE : BLACK CHROME PLATING BATH

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an excellent plating covering a wide temperature range and a wide current density range by adding of an alkali and silicofluoric acid or a silicofluovide compound and nitric acid to a plating both at a proper ratio.

CONSTITUTION: A black chrome plating liquid is prepared containing 200 to 700 g per 1l of chromic and anhydride which does not contain sulfuric acid, 10 to 100 g of alkali (sodium hydroxide), 0.2 to 1.5 g of a silicofluovide acid or silicofluovide compound, 0.5 to 10 g of nitric acid or nitrate. The addition of silicofluovide acid or silicofluovide compound to the plating bath can facilitate the separation of chrome oxide thereby expanding the current density range of producing black plating. This allows production of a black plating at a normal temperature at a cathode current density 2 to 3A/dm². Thus, a high current efficiency of about 10 percent is available at a cathode current density of 30 to 40A/cm². In addition, the current efficiency increases with the increase in the electrolysis time.

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

⑨日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—71048

⑬Int. Cl.²
C 25 D 3/08

識別記号 ⑭日本分類
12 A 231.3

庁内整理番号 ⑮公開 昭和54年(1979)6月7日
7602—4K

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑯黒色クロムメッキ液

⑰発明者 戸田一夫

浦和市中尾2194

⑱特 願 昭52—137238

⑲出 願 人 三菱金属株式会社

⑳出 願 昭52(1977)11月17日

東京都千代田区大手町1丁目5

㉑発明者 高橋務

番2号

浦和市瀬ヶ崎201—1

㉒代理人 弁理士 松井政広

明 細 書

1. 発明の名称 黒色クロムメッキ液

2. 特許請求の範囲

1. メッキ浴1ℓにつき

硫酸を含まない無水クロム酸 200～700g
アルカリ(水酸化ナトリウムとして)

10～100g

ケイフッ酸またはケイフッ化物 0.2～1.5g

硝酸または硝酸塩 0.5～10g

の割合で含む黒色クロムメッキ液。

2. メッキ浴1ℓにつき

硫酸を含まない無水クロム酸 200～700g
アルカリ(水酸化ナトリウムとして)

10～100g

ケイフッ酸またはケイフッ化物 0.2～1.5g

硝酸または硝酸塩 0.5～10g

の割合で含む、さらに、

過マンガン酸カリウム、炭酸マンガン、タング
ステン酸ナトリウム、尿素、トリエタノールアミ
ン、アミノ酢酸、N,N-ジメチルホルムアミドか

らなる群から選ばれた1種または2種以上の化合物^はの
少量を含む黒色クロムメッキ液。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光沢のある黒色クロムメッキを得るた
めのメッキ液に関する。

黒色クロムメッキを得るために無水クロム酸溶
液のメッキ浴に触媒として種々の物質を添加する
ことが行われている。それらの添加物としては、
苛性アルカリ、フッ化物、ケイフッ化物、種々の
有機物等の単独または組み合わせが知られている。

いずれの既知の添加物を用いても、黒色クロム
メッキを得るには、低温・高電流密度を必要とし
たり、均一に電着しなかつたり、均一な皮膜を生
じなかつたり、光沢、黒色度が劣つたり、厚メッ
キができなかつたりし、一般に電流効率も数%の
程度である。

本発明者等は基本的には、ケイフッ化物が添加
物として最も有望との見解のもとに、これと組み
合わせる添加物を種々探索した結果、アルカリとケ
イフッ酸またはケイフッ化物と硝酸または硝酸塩

の組み合わせが最も有効であることを見出した。この組み合わせはこれまでに知られていない。

本発明によれば、

メツキ浴1ℓにつき

硫酸を含まない無水クロム酸200～700g
アルカリ（水酸化ナトリウムとして）

10～100g

ケイフツ酸またはケイフツ化物0.2～1.5g

硝酸または硝酸塩 0.5～10g

の割合で含む黒色クロムメツキ液が提供される。

本発明によれば、上記の基本組成に、さらに過マンガン酸カリウム、炭酸マンガ、タングステン酸ナトリウム、尿素、トリエタノールアミン、アミノ酢酸、N,N-ジメチルホルムアミドからなる群から選ばれた第5成分を少量含有する黒色クロムメツキ液が提供される。

本発明のメツキ液はAl以外の通常のメツキ下地金属すなわちFe、Zn、Cu、Ni、Cr等に適用できる。就中Niに対しては最も好適である。

本発明において、アルカリとはアルカリ金属の

水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩を包含する。いずれの形で添加しても浴中では $M_2O \cdot 4CrO_3$ （Mは1価アルカリ金属）になるので、アルカリ金属の量のみが問題である。どんなアルカリを用いてもよいが、価格の点でもつばら使用されるのはナトリウム化合物である。

本発明において、硝酸塩とは硝酸とアミンのような塩基性有機化合物との付加塩を含む。ここでも硝酸根の量のみが問題である。ケイフツ系化合物も同様にケイフツ系イオンのみが問題である。

本発明のメツキ浴は工業的に何等不都合なく使用でき、従来のメツキ浴が温度に敏感で低温でしか良好な黒色メツキが得られず、温度上昇とともに灰黒色から灰色のメツキしか得られないのに対し、温度に鈍感で常温で真黒色が得られる。また本発明のメツキ浴は最低電流密度2～3 A/dm²から実施でき、フラッシュメツキから10μ以上の厚メツキまで得ることができる。また既知のメツキ浴の電流効率がせいぜい5～6%であつたのに対し、10%以上の電流効率を達成し得る。また本

発明のメツキ浴は1価クロム量に鈍感であり、浴管理が容易である。

本発明のメツキ浴において、無水クロム酸は少なくとも200g/ℓ添加する必要がある。200g/ℓ未満では浴の電導度が低く、陰極電流効率が低く、黒色クロムメツキの得られる電流密度範囲が狭くなる。700g/ℓを超えても、それに見合う効果はない。

アルカリの添加はテトラクロメート（その生成は電流効率を高め、黒色メツキを生ずる電流密度範囲を広げる）を生成させるためであり、その添加量は無水クロム酸量によつて変化し、水酸化ナトリウムとして10g/ℓないし100g/ℓの量で使用される。10g/ℓ未満でも100g/ℓを超えても電流効率と黒色メツキ生成電流密度範囲が減少する。その適量は、水酸化ナトリウムで考えた場合、水酸化ナトリウムと無水クロム酸のモル比が1：2ないし1：3の範囲が好ましい。

ケイフツ酸またはケイフツ化物は0.2g/ℓ未満の添加ではメツキの黒色度が低下し、1.5g/ℓ

を超えると黒色メツキ生成電流密度範囲が減少する。

硝酸または硝酸塩の添加量はその分子量に依存するが、一般に0.5g/ℓ未満では目立つた効果が現われず、10g/ℓを超えると黒色メツキ生成電流密度範囲が減少する。

本発明のメツキ浴において硫酸根の混入は有害であるので無水クロム酸中に不純物として存在する硫酸根はバリウム塩等により除去する必要がある。

アルカリは先に触れたようにテトラクロメート $M_2O \cdot 4CrO_3$ （ $Na_2O \cdot 4CrO_3$ ）を生成してクロムおよびクロム酸化物の析出を容易にする。

ケイフツ酸またはケイフツ化物はクロム酸化物の析出を容易にし、黒色メツキ生成電流密度範囲を拡大する。

硝酸または硝酸塩は黒色メツキの光沢を改良し、黒色メツキ生成電流密度範囲を拡大する。

本発明のメツキ浴を使用すれば、陰極電流密度2～3 A/dm²から常温で黒色クロムメツキが得ら

れ、 $30 \sim 40 \text{ A/dm}^2$ で10分前後の高い電流効率が得られる。また本発明のメッキ浴は電解時間の増加につれて電流効率が上昇する。

本発明のメッキ浴は温度に比較的鈍感であるが次の傾向がある。ハルセルパターン図で云えば、浴温 10°C 以下では約 50 A/dm^2 以上の高電流密度域でやけを生じやすく、析出最低電流密度が低下する。温度上昇に伴わない高電流密度域においてやけを生じにくくなり、析出最低電流密度が若干上昇する。例えば浴温 20°C 前後では高電流密度域でやけを生じなくなり、光沢黒色クロムメッキの得られる電流密度範囲も最も広くなる。浴温 30°C 以上では光沢黒色クロムメッキの得られる電流密度範囲が減少するので好ましくない。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

実施例1

常法により表面を清浄にした銅板($60 \times 101 \times 1 \text{ mm}$)にニッケルメッキ(4 μ)を施した試料

硝酸銀 10 g/l

の浴を用い、他は実施例1と同様の条件で電解メッキを行つた。(浴温 $8 \sim 19^\circ\text{C}$)

黒色クロムメッキ皮膜の生成する陰極電流密度は $5.8 \sim 59.1 \text{ A/dm}^2$ 、 $11.4 \sim 59.1 \text{ A/dm}^2$ で光沢ある真黒色皮膜が得られた。

実施例3

無水クロム酸 300 g/l

水酸化ナトリウム 60 g/l

ケイフツ酸 0.5 g/l

硝酸グアニジン 5 g/l

の浴を用い、他は実施例1と同様の条件で電解メッキを行つた。(浴温 $7 \sim 17^\circ\text{C}$)

黒色クロムメッキ皮膜の生成する陰極電流密度は $2.6 \sim 56.1 \text{ A/dm}^2$ 、 $9.1 \sim 56.1 \text{ A/dm}^2$ で光沢ある真黒色皮膜が得られた。

実施例4

無水クロム酸 700 g/l

水酸化ナトリウム 48 g/l

ケイフツ酸 1.5 g/l

を陰極として、ハルセルを用いて全電流 10 A で下記の組成の電解液で純鉛板を陽極として3分間電解メッキした。

無水クロム酸 400 g/l

水酸化ナトリウム 60 g/l

ケイフツ酸 0.5 g/l

硝酸グアニジン 5 g/l

電解中浴温は $11 \sim 21^\circ\text{C}$ であつた。無水クロム酸は溶解後炭酸バリウムを加え、生ずる沈殿を分別して使用した。(以下の実施例においてもこの処理を行う。)

この結果、黒色クロムメッキ皮膜は陰極電流密度 $2.8 \sim 66.8 \text{ A/dm}^2$ の範囲で得られ、 $11 \sim 66.8 \text{ A/dm}^2$ では光沢ある真黒色皮膜である。

水酸化ナトリウムの代りに 75 g/l の炭酸ナトリウムを使用してもほぼ同様の結果を得る。

実施例2

無水クロム酸 400 g/l

水酸化ナトリウム 60 g/l

ケイフツ化ナトリウム 0.7 g/l

硝酸マンガニ 5 g/l

の浴を用い、他は実施例1と同様の条件で電解メッキを行つた。(浴温 $8 \sim 19^\circ\text{C}$)

黒色クロムメッキ皮膜の生成する陰極電流密度は $4.0 \sim 71.9 \text{ A/dm}^2$ であり、 $11.4 \sim 56.1 \text{ A/dm}^2$ で光沢ある真黒色皮膜が得られた。

実施例5

無水クロム酸 200 g/l

水酸化ナトリウム 10 g/l

ケイフツ酸 0.20 g/l

硝酸コバルト 5 g/l

の浴を用い、他は実施例1と同様の条件で電解メッキを行つた。(浴温 $7 \sim 21^\circ\text{C}$)

黒色クロムメッキ皮膜の生成する陰極電流密度は $8.4 \sim 78.4 \text{ A/dm}^2$ であり、 $12.6 \sim 78.4 \text{ A/dm}^2$ で光沢のある真黒色皮膜が得られた。

実施例6

無水クロム酸 700 g/l

水酸化ナトリウム 100 g/l

ケイフツ酸 0.5 g/l

硝酸 0.5 g/l

の浴を用い、他は実施例1と同様の条件で電解メッキを行つた。(浴温12~22℃)

黒色クロムメッキ皮膜の生成する陰極電流密度は3.7~62.6 A/dm²であり、7.7~62.6 A/dm²で光沢ある真黒色皮膜が得られた。

以上の実験結果は添付第1図に、他の実施例および比較例とともに図解されている。

実施例7~13

無水クロム酸 400 g/l

水酸化ナトリウム 60 g/l

ケイフツ酸 0.5 g/l

硝酸グアニジン 5 g/l

(これは実施例1の浴と同一)にさらに、次の第1表に示す添加物を表示された量だけ加えて他は実施例1と同様の条件で電解メッキを行つた。電解中浴温は8~18℃であつた。結果は第1図に示されている。

が落ち、アミノ酢酸は5 g/l を超えると黒色メッキが得られる電流密度範囲が狭くなり、N,N-ジメチルホルムアミドは10 g/l を超えるとメッキ膜の黒色度が落ちる。

すでに述べたように本発明のメッキ浴はアルカリとケイフツ素イオンと硝酸イオンの組合せに特徴を有するもので、この3者の何れを欠いても本発明の効果は達成できない。このことを示すためにこれらの1もしくは2を欠く比較試料について電解メッキの実験を行つた。

比較例1~3

第2表に示す組成の浴を用いて実施例1と同様の条件で電解メッキを行つた。結果は第1図に示されている。電解中の浴温も表中に示されている。

第1表

実施例	添加成分	添加量
7	過マンガン酸カリウム	5 g/l
8	炭酸マンガ	5 "
9	タングステン酸ナトリウム	1 "
10	尿 素	10 "
11	トリエタノールアミン	1 "
12	アミノ酢酸	1 "
13	N,N-ジメチルホルムアミド	1 "

これらの添加物は大体0.5 g/l 前後から有効であるが、過マンガン酸カリウムは10 g/l を超えると高電流密度域でやけを生じやすくなり、炭酸マンガは25 g/l を超えると同様に高電流密度域でやけを生じやすくなり、タングステン酸ナトリウムは広範囲な使用量で有効であるが50 g/l 以上加えても無意味であり、尿素は50 g/l を超えると光沢黒色の皮膜を得る電流密度範囲が狭くなり、トリエタノールアミンは5 g/l を超えるとメッキ膜の黒色度

第2表

成分	比較例	1	2	3
無水クロム酸		250 g/l	300 g/l	400 g/l
水酸化ナトリウム				60 g/l
ケイフツ酸		0.5 g/l	1 g/l	0.5 g/l
硝酸ナトリウム			15 g/l	
浴 温		13~14℃	10~18℃	10~17℃

さらに浴温の影響を見るために実施例1の浴と比較例3の浴を種々の温度域に保つて他は実施例1と同様の条件で電解メッキした。この結果は第2図に示す。

添付第1図において実施例はいずれも比較例より良好なメッキを得る電流密度範囲(ハルセルパタンにおける黒色メッキ帯の長さ)において優れていることが分る。実施例7~13は実施例1(浴組成は実施例1と同一で、浴温8~18℃で実施)よりも何らかの点で微かに優れていることが分る。

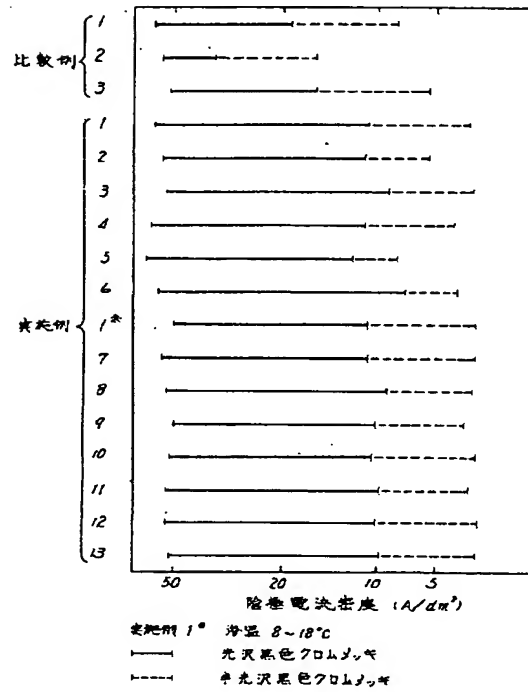
添付第2図において本発明の組成物は比較例の

第 1 図

組成物よりも温度変化に対して鈍感で、比較例組成物よりも広い温度範囲で、広い電流密度範囲、特に低い範囲で良好なメッキを得ることが分る。
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明メッキ浴と比較メッキ浴の、黒色クロムメッキを得る電流密度範囲を比較して示す図である。第 2 図は本発明メッキ浴と比較メッキ浴の、種々の温度域における黒色クロムメッキを得る電流密度範囲を比較して示す図である。

特許出願人 三菱金属株式会社
代理人 弁理士 松井 政 広



第 2 図

